

Über die Quellwirkung
verschiedener Salze auf zerkleinerte
Kaninchenmuskulatur bei niederer Ionenstärke

Eberhard Speck

Aus dem Institut für Nahrungsmittelkunde
der Tierärztlichen Fakultät der
Universität München
Komm.Vorstand: Professor Dr. H. S e d l m e i e r

Über die Quellwirkung
verschiedener Salze auf zerkleinerte
Kaninchenmuskulatur bei niederer Ionenstärke

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung der veterinär-medizinischen Doktorwürde
der Tierärztlichen Fakultät der Ludwig-Maximilian-Universität
München



von
Eberhard S p e c k ,
Tierarzt aus
Freudenstadt

München 1957

Gedruckt mit Genehmigung der Tierärztlichen Fakultät
der Universität München

Dekan: Professor Dr. H. L i e b m a n n

Referent: Professor Dr. H. S e d l m e i e r

Tag der Promotion: 24. Juli 1957

Meiner lieben Frau

Inhaltsverzeichnis

	Seite:
A. Einleitung	1
B. Literaturübersicht	2
I. Überblick über die Kolloidik	2
II. Die Quellung	8
III. Aufbau der Proteine und die bei ihrer Quellung wirksamen Kräfte	13
IV. Sonstige Erscheinungen bei der Quellung	17
V. Über den Einfluß von Säuren, Basen und Salzen auf die Quellung	20
VI. Beeinflussung des Quellungszustandes des Bräts durch Salzzusätze	24
VII. Methoden zur Messung der Quellung	29
C. Eigene Untersuchungen	31
I. Material und Methodik	31
II. Besprechung der Ergebnisse	32
D. Diskussion	36
E. Zusammenfassung	38
F. Literaturverzeichnis	39
Lebenslauf	

A. Einleitung

Während der letzten zehn Jahre sind Salzpräparate als Kutterhilfsmittel in den Handel gekommen, welche die Bindefähigkeit des Fleisches erhöhen und damit den Fabrikationsgang stabilisieren sollen. Im Rahmen von Untersuchungen über das Verhalten des Fleisches bei der Verarbeitung sollte u.a. auch geprüft werden, inwieweit diese Brätzusatzmittel bei Wurstwaren durch Quellungsbegünstigung eine höhere Wasserschüttung ermöglichen. Mir wurde dabei die Aufgabe gestellt, die Quellwirkung verschiedener Salze auf zerkleinertes Fleisch bei niedriger Ionenstärke zu studieren.

B. Literaturübersicht.

I. Überblick über die Kolloidik

Der Begriff Kolloid entstand auf Grund von Diffusionsversuchen, die S r a h a m (51) als erster durchgeführt hat. Er wies auf die Eigenschaften bestimmter Stoffe und ihrer Lösungen hin und bezeichnete diese als leimähnlich. Seine Versuche brachten die Erkenntnis, daß die beiden von ihm unterschiedenen Stoffgruppen, die Kolloide und die Kristalleide, einen verschiedenen Zustand der Materie darstellen, der in einem unterschiedlichen Zerkleinerungsgrad begründet liegt. So entstand der Begriff des dispersen Systems mit den drei Komponenten: Dispersionsmittel, disperse Phase und Dispersitätsgrad.

Zunächst wurden die dispersen Systeme nach der Molekülgröße eingeteilt (51, 64):

Tabelle 1

grobe Dispersionen	Kolloide	molekulare Dispersionen
—————→	zunehmender Dispersitätsgrad	—————→
Perioden größer als $0,1 \mu$, laufen nicht durch Papierfilter, können mikroskopisch aufgelöst werden.	laufen durch Papierfilter, können mikroskopisch nicht aufgelöst werden, diffundieren und dialysieren nicht.	Perioden kleiner als $1 m$, laufen durch Papierfilter, können mikroskopisch nicht aufgelöst werden, diffundieren und dialysieren.

Der Begriff "disperses System" gilt sowohl für heterogene als auch für homogene Systeme. Es gibt alle Übergänge, einmal zwischen kolloiden und molekularen und zum anderen auch zwischen kolloiden und grobdispersen Lösungen. Beim Übergang von einer Phase zur andern ändern sich neben den physikalischen auch die chemischen Eigenschaften (51).

Nach S t a u d i n g e r (64) hat aber die vorher wiedergegebene Einteilung nur Gültigkeit für die Disperseidkolloide, also für die Gruppe von Kolloiden, bei der eine feste oder eine flüssige Materie bis zu einem bestimmten Dispersionsgrad zerkleinert ist. Die Teilchen haben in der Regel annähernd Kugelform und können polydispers sein. Dagegen ist diese Einteilung nicht zutreffend für Lösungen von Kolloiden mit langgestreckten Teilchen. S t a u d i n g e r schlägt deshalb vor, die dispersen Systeme nach der Zahl der Atome abzugrenzen, welche die "diskreten" Teilchen aufbauen.

Tabelle 2:

Einteilung der dispersen Systeme nach der Zahl der Atome (64)

grobe Dispersionen	Kolloide	niedermolekulare Dispersionen
→	zunehmender Dispersitätsgrad	→
Teilchen sind aus mehr als 10^9 - Atomen aufgebaut, laufen nicht durch Papierfilter, können mikroskopisch sichtbar gemacht werden, sind polydispers.	Teilchen sind aus 10^3 - 10^9 - Atomen aufgebaut, laufen durch Papierfilter, können mikroskopisch nicht aufgelöst werden, diffundieren und dialysieren nicht, sind poly- oder monodispers.	Teilchen sind aus 2 - 10 Atomen aufgebaut, können mikroskopisch nicht aufgelöst werden, diffundieren und dialysieren leicht, haben bei einheitlichen Stoffen gleichen Bau und gleiche Größe.

Durch Untersuchungen am Ultramikroskop wurde die Erkenntnis gewonnen, daß kolloide Verteilungen nicht nur in flüssigen Dispersionsmitteln möglich sind, sondern auch in festen oder gasförmigen Stoffen. Es existieren also nicht nur kolloidale Lösungen, sondern je nach der Verteilung der Materie in festen, flüssigen oder gasförmigen Dispersionsmitteln auch eine Reihe weiterer kolloider Systeme (64).

Tabelle 3:

Kolloidsysteme in Abhängigkeit der Aggregatzustände des Dispersionsmittels und der dispersen Phase (64).

Gruppe	Dispersionsmittel	dispenser Anteil	Kolloidsystem
1	gasförmig	flüssig	Aerosol
2	gasförmig	fest	Aerosol
3	flüssig	gasförmig	Schäume
4	flüssig	flüssig	Emulsoide
5	flüssig	fest	Suspensiode
6	fest	gasförmig	feste Schäume
7	fest	flüssig	feste Schäume
8	fest	fest	feste Sole

Bei Berücksichtigung der verschiedenen Aggregatzustände ist die Kolloidik eine allgemeine Dispersoidlehre und beschäftigt sich vor allem mit der Abhängigkeit des Verhaltens eines Stoffes von seinem Dispersionsmittel. Somit ergibt sich der Kolloidzustand als ein allgemein möglicher Zustand der Materie; grundsätzlich kann jeder Stoff in den kolloiden Zustand gebracht werden. Dies kann entweder durch Dispersionsmethoden geschehen, wobei man von nicht oder grobdispersen Stoffen ausgeht, oder durch Kondensationsmethoden, für die Moleküle das Ausgangsmaterial sind. Zum Zwecke der kolloidalen Dispersion oder Kondensation können neben chemischen auch mechanische, elektrische und andere Energien herangezogen werden.

Die Kolloide werden allgemein in anorganische und organische eingeteilt. Auf Grund ihrer Gestalt unterscheidet man Sphäro- und Linearkolloide und nach ihrem Aufbau Dispersoidkolloide, Molekülkolloide und Mizellarkolloide. Die Art der Dispersoidkolloide wurde eingangs schon besprochen. In Molekülkolloiden sind $10^4 - 10^6$ Atome durch Hauptvalenzen gebunden, die das Kolloidteilchen aufbauen. Sie stellen also Moleküle dar, die prinzipiell den gleichen Aufbau wie Moleküle niedermolekularer Stoffe haben. Die Moleküle kolloider Dimensionen unterscheiden sich aber vielfach charakteristisch von denen der niedermolekularen Stoffe: Sie sind Makromoleküle, d.h. sie lösen sich nur kolloidal, es sei denn, sie werden unter Sprengung der Hauptvalenzbindungen

zerstört. Mizellkolloide dagegen entstehen dadurch, daß sich zahlreiche Einzelmoleküle, bzw. Ionen, durch Nebenvalenzen oder Van der Waal'sche Kräfte zu größeren Aggregaten zusammenlagern (64).

Je nach dem unterschiedlichen Verhalten der dispersen Phase gegenüber dem Dispersionsmittel werden die Kolloide noch in lyophile und lyophobe eingeteilt (51). Zu erwähnen ist ferner, daß die Mehrzahl der Kolloide eine mehr oder weniger deutliche elektrische Ladung besitzt, deren Vorzeichen an der entsprechenden Wanderung im elektrischen Feld erkennbar wird. Eine Reihe von Kolloiden lassen sich nach ihrem Ausscheiden aus der Lösung wieder unverändert in kolloide Lösung überführen (reversible Kolloide). Zu diesen gehören vor allem die organischen Kolloide und zwar die Mizellarkolloide, wie Seifen, und die Molekülkolloide. Diese Kolloide können in der Regel durch Eindampfen ihrer Lösungen ausgeschieden und dann wieder unverändert in Lösung gebracht werden. Im Gegensatz dazu stehen die Dispersoidkolloide, bei denen die dispersen Teilchen elektrische Ladungen tragen. Sie können nach Ausfällung ihrer Ladungen nicht mehr in kolloidale Lösung übergeführt werden (64). Hierdurch ergibt sich eine Unterteilung der Kolloide in elektrokratische und solvatokratische.

Die ersteren, zu denen die lyophoben Dispersoidkolloide gehören, bei welchen die Existenz der Kolloidteilchen durch die elektrische Ladung ermöglicht wird, fallen im entladenen Zustand aus. Zu den solvatokratischen, die ungeladene Teilchen aufweisen, werden die lyophilen Kolloide gerechnet (68).

Kolloide treten in zwei Zustandsformen auf:

Als Sol (kolloide Lösung) und als Gel. Letzteres ist ein Übergangsstadium zwischen dem festen Stoff und der kolloiden Lösung. Ostwald (52) und Mane gold (43) unterscheiden je nach der Entstehungsweise:

- | | |
|---------------------|--|
| 1. Desolutionsgele | (durch Löslichkeitserniedrigung von molekular- und mizellardispersen Lösungen) |
| 2. Chemogene Gele | (durch Niederschlagsreaktionen oder topochemische Zersetzung fester Stoffe) |
| 3. Koagulationsgele | (aus meist deutlich solvatisierten, strukturviskosen Solen) |
| 4. Quellungsgele | (durch Flüssigkeitsaufnahme eines festen Körpers) |

5. Gelähnliche Gebilde
- a) Vitreoide, z.B. unterkühlte Schmelzen, elastischer Schwefel
 - b) Kryogele (unterkühlte und übersättigte Lösungen)
 - c) Magmoide (Teige, Schlämme)
 - d) Spumoide (Schäume).

Im ganzen erscheint als das gemeinsame äußere Kennzeichen aller Gelatinierungsvorgänge die Immobilisierung des flüssigen Anteils bzw. des ganzen dispersen Systems gegenüber den Einflüssen von Schwerkraft und Oberflächenspannung. Ein Gel fließt und tropft nicht mehr im Gegensatz zu seinem flüssigen Vorstadium. Diese Immobilisierung des flüssigen Anteils, die sich auch auf die Strukturelemente der Gele selbst erstreckt, ist nach O s t w a l d (51) und M a n e g o l d (43) durch folgende Punkte charakterisiert:

1. Ausbildung fester oder zähflüssiger, zusammenhängender Gerüste.
2. Kritische Näherung der Strukturelemente und geordnete Unterteilung des Systems.
3. Überschneidung von Lyosphären.

Zusammenfassend kommen O s t w a l d und M a n e g o l d zu folgender Definition:

"Gele sind flüssigkeitsreiche Systeme verschiedener Zusammensetzung: Flüssigflüssig, festflüssig, flüssigfest etc., verschiedenen, aber vorwiegend kolloidalen Dispersitätsgrades, deren Strukturelemente durch mechanische Verwachsung oder Verschmelzung oder aber durch gleichmäßige, geordnete Verteilung und genügend kleinem Abstand das ganze System so unterteilen, daß der größte Teil der Flüssigkeit in Lyosphären aufgeteilt wird. Es gilt diese Definition nicht nur für Aggregations-, sondern auch für Kapillar- und Wabengele."

Je nach dem Flüssigkeitsgehalt lassen sich Lyogele und Xerogele unterscheiden, wobei die ersteren flüssigkeitsreiche, formbeständige und elastische Massen darstellen, die entweder aus einer Flüssigkeit durch Ausbildung eines zusammenhängenden Gerüsts (Gelatinierung), oder aus einem flüssigkeitsfreien Festkörper durch Flüssigkeitsaufnahme (Quellung) entstanden sind, während die Xerogele unter Volumenschrumpfung ausgetrocknete Lyogele sind (43).

Hinsichtlich des Aufbaues des Gelgerüsts lassen sich nach den gleichen Autoren grundsätzlich drei verschiedene Möglichkeiten diskutieren (43):

1. Das Gelgerüst als zusammenhängendes "Korpuskularsystem",
wie es in Kugelpackungen mit den Koordinationszahlen
3 - 12 vorliegt.
2. Das Gelgerüst als zusammenhängendes "Lamellar-System",
wie es uns in einem Schlamm entgegentritt.
3. Das Gelgerüst als zusammenhängendes "Fibrillar-System",
nach Art des Filzes oder des Wattebauschs.

Da aber jedes Kolloid seine besonderen Eigenschaften hat, lassen sich nicht
alle Gele in diesem System unterbringen (6).

II. Die Quellung

Die Erscheinung, welche als Quellung bezeichnet wird, ist insbesondere durch drei Merkmale charakterisiert (37):

1. Ein homogener, fester Körper nimmt Flüssigkeit auf, ohne seine Homogenität zu verlieren.
2. Der feste Körper wird dabei größer.
3. Die Kohäsion des festen Körpers verkleinert sich.

Diese Vorgänge sind scharf zu trennen von der Flüssigkeitsaufnahme in poröse Körper, bei denen keine Homogenität besteht, deren Dimensionen nicht größer werden und die keine Kohäsionsänderung erleiden. K a t z (37) ist der Ansicht, daß es keinen genügenden Grund gibt, diese Umgrenzung des Begriffes Quellung zu ändern, weil das gleichzeitige Vorliegen der oben genannten drei Erscheinungen die Quellung als ein typisches Phänomen umgrenzen.

Der Begriff Quellung wird nun in einem weiteren und einem engeren Sinne gebraucht. Nach S t a u d i n g e r (64) und J i r g e n s o n s - S t r a u m a n i s (34) versteht man unter Quellung im weiteren Sinne eine Flüssigkeitsaufnahme durch einen festen Stoff unter Volumen- und Gewichtsvergrößerung, wobei sich seine mechanischen Eigenschaften, insbesondere seine Festigkeit und Elastizität ändern. Unter Quellung im engeren Sinne dagegen hat man sich eine Flüssigkeitsaufnahme durch ein festes Molekülkolloid unter Volumenvergrößerung (Gelbildung) vorzustellen.

Ferner unterscheidet man zwischen begrenzter und unbegrenzter Quellung (51, 68, 34). Begrenzte Quellung liegt vor, wenn trotz Flüssigkeitsüberschuß der quellbare Stoff einen bestimmten Quellungsgrad nicht überschreitet und dabei ohne Strukturverlust sein Volumen vergrößert. Bei unbegrenzter Quellung nimmt der Quellkörper unbegrenzt Flüssigkeit auf und geht dabei kontinuierlich in eine Lösung über.

Wie schon erwähnt, setzt die Quellung den kolloidalen Zustand der betreffenden Materie voraus. Unter den Kolloiden sind aber nur die Linearkolloide quellbar, wobei das Ausmaß der Quellbarkeit von der Länge der Molekülketten und der Anzahl der diese untereinander verbindenden Brücken abhängig ist. Die Quellbarkeit ist also nicht nur durch die Größe, sondern vor allem auch durch die Form der Kolloidteilchen bedingt (34). Ebenso wie bei der Osmose,

bei der Wasser in eine Lösung hineindiffundiert, wandert auch bei der Quellung Flüssigkeit in einen makromolekularen Stoff. Die kleinen Flüssigkeitsmoleküle diffundieren in die Zwischenräume der Fadenmoleküle, werden dort verschieden stark festgehalten und solvatisieren die Makromoleküle des festen Gerüsts. Vermag die eindringende Flüssigkeit die zwischen den Fadenmolekülen wirkenden Kohäsionskräfte nicht aufzuheben, so bleiben die Makromoleküle miteinander verbunden; sie werden nur erheblich auseinandergeschoben. Werden jedoch diese Kohäsionskräfte überwunden, so führt dies zur vollständigen Auflösung des festen Molekülgerüsts (37, 34, 64).

Nach S t u a r t (68) können hochpolymere, vernetzte Systeme, abgesehen von chemischen Eingriffen, nur begrenzt quellen, wie dies z.B. bei vulkanisiertem Kautschuk, Bakelit und anderen Kunststoffen der Fall ist, die engmaschig verknüpfte Molekülketten besitzen. Um diese Vorgänge zu deuten, muß für Stoffe mit endlicher Kettenlänge noch ein zusätzlicher Entropieeffekt angenommen werden (58, 71). Die Kettenteile bewahren in dem ungequollenen Netzwerk ihre innere Beweglichkeit und sind daher mehr oder weniger verknäuelte. Die bei der Quellung auftretende Volumenzunahme bewirkt daher infolge der Verknüpfung der Ketten eine Streckung derselben, was die Zahl der möglichen Kettenanordnungen und somit auch die Entropie herabsetzt. Auch M e y e r - M a r k (45) und H a l l e r (25) halten die Molekülketten der Linearkolloide nicht für unbewegliche Bildungen, sondern gestehen ihnen freie Drehbarkeit und Biegsamkeit zu.

In den vergangenen Jahrzehnten sind von mehreren Forschern Quellungstheorien aufgestellt worden. Eine endgültige Klärung ist jedoch noch nicht gelungen, zumal keine dieser Theorien ausreicht, um das Verhalten so verschiedener Systeme gleichzeitig zu erfassen (64).

Nach B e r t h o l e t (37) beruht die Quellung auf einer molekulardispersen Verteilung der Quellungsflüssigkeit. Die Flüssigkeitsmoleküle verteilen sich gleichmäßig zwischen den Molekülen des festen Körpers, wobei die sehr beträchtlichen Kohäsionskräfte des festen Körpers überwunden werden. Diese Kohäsionskräfte bestimmen den Grad der Quellung. Gleichgewicht wird eintreten, wenn diese Kräfte den Attraktionskräften, mit denen das Wasser angezogen wird, die Waage halten.

Eine von N ä g e l i (49) zuerst formulierte Auffassung besagt dagegen, daß das Wasser nicht molekulardispers, sondern mizellardispers verteilt ist. Es dringt nicht zwischen die einzelnen Moleküle ein, sondern nur zwischen

die sogenannten Mizellen, deren Existenz auf Grund der Doppelbrechungsercheinungen angenommen wurde. Diese Mizellen sind, wenigstens bei doppelbrechenden Körpern, Kristalle von submikronischer bis amikronischer Größe und ziehen durch Oberflächenadsorption Wasser an, das wie eine Hülle das Teilchen umgibt. K a t z (37) bestreitet allerdings die Möglichkeit der Bildung solcher Wasserhüllen auf Grund der großen Nähe, in der die Mizellen zueinander liegen, wodurch an vielen oder an den meisten Stellen das Entstehen von vollständigen Adsorptionsschichten nicht erfolgen könne. Nur wenn die Mizellen einander sehr nahe liegen, ist die Kohäsion erklärlich, die viele quellbare Körper auszeichnet. Diese Kräfte, welche die Mizellen zu einem Ganzen verbinden, wirken daher der Ausbildung vollständiger Adsorptionsschichten entgegen.

O s t w a l d (50) ist der Ansicht, daß die Quellung von Gesetzmäßigkeiten der Oberflächenspannung beherrscht sein müßte, wenn sie mizellar-disperser Art sein soll. Nach der Wabentheorie von B ü t s c h l i (7) besteht der gequollene Stoff aus submikronischen Wänden von amorph-festen Substanzen oder zähen Flüssigkeiten, die Flüssigkeitströpfchen umschließen. Das Ergebnis ultramikroskopischer Untersuchungen von Z s i g m o n d y (78) an Gelen nähert sich wieder der N ä g e l i 'schen Hypothese. Nach ihm stellen die Gele sozusagen ultramikroskopische Teige dar, also eine Fülle von Mizellen, die durch submikronische oder amikronische Flüssigkeits-häute getrennt sind. Nach B ü t s c h l i ist die Flüssigkeit in Gelen die disperse Phase, der amorphfeste Stoff Dispersionsmittel. Z s i g m o n d y sieht es gerade umgekehrt, nur daß im Gegensatz zu den Solen die Flüssigkeit nicht an Menge überwiegt, sondern sie genügt nur, um durch feine Häute die Mizellen voneinander zu trennen.

Die Mizellartheorie beruht also auf der Annahme, daß das Mizellargefüge, aus dem nach N ä g e l i die organischen Naturstoffe aufgebaut sind, durch das Lösungsmittel unter Quellung gelockert wird, bis schließlich die einzelnen Mizellen als stark gequollene Kolloidteilchen in Lösung gehen. Nur durch Lösungsmittel, die besonders gut solvatisieren, sollte schließlich molekulare Lösung erfolgen können, wie dies auch bei Seifen möglich ist. Die kolloiden Lösungen, sowohl die hochmolekularen Naturstoffe als auch die Seifen, sind häufig zum Unterschied von den Lösungen niedermolekularer Stoffe keine normalen Lösungen, sondern sie zeigen Abweichungen vom Hagen-Poiseuille'schen Gesetz ^{*}. Dieses weitgehend ähnliche Verhalten der

^{*}) Hagen-Poiseuille'sches Gesetz: Das in der Zeiteinheit durch eine Kapillare strömende Volumen ist direkt proportional dem Druckunterschied und indirekt proportional der Viskosität der Flüssigkeit und der Länge der Kapillare.

kolloiden Eigenschaften von Lösungen vieler Naturstoffe und der Seifenlösungen diente früher als Beweis für ein analoges Bauprinzip ihrer Kolloidteilchen. Zu den Kolloiden, deren Primärteilchen mizellaren Aufbau zeigen sollen, zählte man die meisten organischen Substanzen wie Eiweiß, Stärke, Zellulose etc.. Leider gibt es bis heute für die meisten dieser Naturstoffe noch keine Möglichkeit, mit chemischen Methoden ihre Molekülgröße genau zu bestimmen, um sie mit der osmometrisch gemessenen Größe der Mizelle zu vergleichen (64). Alle damaligen Untersuchungen zeigten, daß die Primärteilchen der Zellulose, der Stärke und des Eiweißes aus kristallinen Mizellen und nicht aus einzelnen Makromolekülen bestehen. Ferner wurde die Meinung vertreten, daß sich aus der Größe der Elementarzellen Rückschlüsse auf die Größe der chemischen Moleküle ziehen lassen. Denn man ging von der Annahme aus, daß ein Molekül nie größer sein könne als die Elementarzelle, daß also durch die Dimension der Elementarzelle die obere Grenze des chemischen Moleküls bestimmt sei. Zur Deutung der kolloiden Natur der Lösungen von Naturstoffen griff man auf die Anschauungen von N ä g e l i zurück, der angenommen hatte, daß die Kristallite als Kolloidteilchen in Lösung gehen. H e r z o g (64) stellte durch Diffusionsmessungen fest, daß die Mizellen der gelösten Zellulose eine ähnliche Größe haben wie die Kristallite in der festen Zellulose, deren Größe durch röntgenographische Untersuchungen ermittelt wurde. Aus diesem Befund wird gefolgert, daß die Mizelle, also der kleine Kristallit, identisch ist mit der Mizelle der Kolloidteilchen (65). Die von N ä g e l i angenommenen Mizellen stellen damit die Bausteine dieser organischen Naturprodukte dar.

Nach H a r r i e s (28) ist die Konstitutionsaufklärung des Kautschuks durch Reduktion zu erreichen. Die Reduktion erbrachte aber nicht den niedermolekularen, destillierbaren Kohlenwasserstoff, sondern einen kolloidlöslichen Hydrokautschuk. Die Kolloidteilchen des Kautschuks sind also nicht Assoziate der kleinen Moleküle, sondern die Moleküle selbst. Für Moleküle von der Größe der Kolloidteilchen wurde der Name Makromoleküle vorgeschlagen (64).

Besonders am Beispiel der Polyoxymethylene konnte bewiesen werden, daß bei diesen zahlreiche kleine Grundmoleküle durch Hauptvalenzen zu langen Fadenmolekülen verbunden werden. Polyoxymethylene stellen ein untrennbares Gemisch von Polymeren dar. Trotzdem sind diese Produkte kristallisiert. Ein solches Gitter aus Molekülen gleicher Bauart, aber ungleicher Länge, wurde als Molekülgitter bezeichnet. Die röntgenologischen Untersuchungen dieser Polyoxymethylene führten zu dem wesentlichen Ergebnis, daß die Abmessungen

ihrer Elementarzellen weit kleiner sind als die Länge der Makromoleküle. Daraus ergab sich, daß die Schlußfolgerungen aus röntgenologischen Untersuchungen auf die Größe der Moleküle der organisierten Naturkörper, wie z.B. der Zellulose, unrichtig sind; denn die langen Fadenmoleküle können sich durch eine große Reihe von Elementarzellen hindurchziehen. Damit sind die Argumente nicht mehr haltbar, die zugunsten eines mizellaren Aufbaues der Zellulose sprachen (65).

Die geschilderten Ergebnisse versuchte M e y e r (44) durch eine "neue" Mizellarlehre mit der Auffassung von N ä g e l i zu vereinen. Er nahm dabei an, daß diese Mizellen nicht aus kleinen Molekülen aufgebaut sind, sondern die Bausteine der Mizellen lange Hauptvalenzketten sind. Als Modell wurden Lösungen von Linearproteinen verwendet, die hochviskos sind und durch Zusätze leicht verändert werden können, also Erscheinungen zeigen, die durch die Annahme eines mizellaren Aufbaues der Kolloidteilchen anscheinend leicht zu erklären waren.

S t a u d i n g e r (64) gibt an, daß Moleküle mit Seitenketten, z.B. verzweigte Paraffine, besser löslich sind als die unverzweigten. Beim Lösen von makromolekularen organischen Naturstoffen, wie Zellulose und Kautschuk, können also die einzelnen Fadenmoleküle in Lösung gehen, und die besonderen Eigenschaften ihrer kolloiden Lösungen sind nicht nur durch die Größe, sondern vor allem auch durch die Form der Makromoleküle bedingt.

Die Darstellung M e y e r 's wird zweifelhaft durch die Auffassung von S t a u d i n g e r , wonach die Durchschnittslänge der Makromoleküle nicht viel größer ist als die Länge der Hauptvalenzketten, die nach M e y e r die Mizellen aufbauen sollen. So enthalten z.B. die Moleküle der Baumwollzellulose etwa 3000 Glukosereste zu einem langen Kettenmolekül gebunden, während nach der Annahme M e y e r 's eine Hauptvalenzkette nur aus etwa 30 - 50 Glukoseresten bestehen soll.

Nach S t a u d i n g e r (64) sind auch die Berechnungen D u n k e l 's (11) nicht zulässig, wonach sich für lange Hauptvalenzketten große Molkohäsionen ergeben und dadurch auf eine Beständigkeit von Mizellen zu schließen wäre. Diese Molkohäsionen gelten nur für die Trennung von Molekülen beim Verdampfen. Die makromolekularen Verbindungen können aber nicht unzersetzt verdampft werden, da ihre Siedepunkte zu hoch liegen (64).

III. Aufbau der Proteine und die bei ihrer Quellung wirksamen Kräfte.

Durch die Vielzahl der Bausteine, den Aminosäuren, ist eine außerordentliche Mannigfaltigkeit im Aufbau der Proteine möglich, die sich sowohl durch die Unterschiede in der Zusammensetzung als auch durch solche in der Reihenfolge der Aminosäuren in den Polypeptidketten ergeben. Diese Vielfalt wird durch die Möglichkeit verschiedenartiger räumlicher Faltungen der Ketten noch erweitert (68).

Nach der Anordnung der Peptidketten unterscheidet man zwischen fibrillären und korpuskulären Proteinen. Bei den ersteren sind die Ketten mehr oder weniger gestreckt, wodurch sich eine starke zwischenmolekulare Wechselwirkung ergibt, so daß diese Proteine meist wasserunlöslich sind. Die korpuskulären Eiweißstoffe sind Kornmoleküle, d.h. ihre Gestalt nähert sich der Kugel- bzw. Ellipsoidform. In ihnen ist die Peptidkette stark gefaltet. Diese Proteine besitzen die Fähigkeit, zahlreiche H-Brücken oder S-S-Brücken innerhalb des Moleküls auszubilden. Hierdurch wird die Lage der Peptidkette fixiert und das gesamte Molekül erhält dadurch eine beträchtliche Starrheit (30).

In der Gruppe der Makromoleküle nehmen die Proteine eine besondere Stellung ein. Sie besitzen regelmäßigen Feinbau und haben auf Grund ihrer Konstitution neben kovalenten Hauptvalenzkräften noch größere Nebenvalenz- und Ionenkräfte, so daß sie nicht mit voller Berechtigung unter die Makromoleküle eingeordnet werden können. Da aber die Struktur bisher noch nicht eindeutig geklärt werden konnte, ist gegen diese Einreihung bis zur endgültigen Klarstellung nichts einzuwenden (30).

J o l l y (35) nimmt an, daß die Proteinmoleküle aus Blättern konstanter Dichte gebildet sind. Die globären Proteine würden so die Form von Scheiben haben, deren Durchmesser etwa der Quadratwurzel des Molekulargewichtes proportional ist. Die elementaren Blätter sollen aus zwei Lagen gebildet werden, deren jede durch hexagonal dichteste Packung der Aminosäurereste auf beiden Seiten der Polypeptidkette geformt ist, wobei die polaren Seitenketten alle auf der einen, die apolaren alle auf der anderen Seite sitzen. Die Verklebung zweier solcher Lagen mit ihren apolaren Ebenen bildet das elementare Blatt. S c h e i b e (59) hat geometrische Betrachtungen über die räumlichen Verhältnisse beim Zusammenfügen von Aminosäuren entsprechend ihrer elektrostatischen Wechselwirkung angestellt und kommt zu der Annahme, daß aus Dreieereinheiten eine ebene Platte gebildet wird, von denen mehrere

aufeinander gelegt, das Modell eines korpuskulären Proteins ergeben. Die regelmäßige Struktur der Faserproteine wird von ihm darauf zurückgeführt, daß die langen Moleküle nicht in der endgültigen Form vorgebildet werden, sondern gewissermaßen durch Abwickeln aus einem geordneten, korpuskulären Protein entstehen.

Außer ihrem besonderen Aufbau sind die Proteine durch zwei Eigenschaften gekennzeichnet und zwar durch ihren kolloidalen Verteilungszustand und ihren Ampholytcharakter. Der p_H -Wert, bei dem saure und basische Gruppen in gleicher Anzahl dissoziiert sind, wird als der isoelektrische Punkt bezeichnet.

Die Kräfte, die bei der Quellung die Aufnahme von Wasser durch das Protein bewirken, werden sehr unterschiedlich beurteilt. P a u l i (53) hat die Ionisation der Proteinmoleküle zur Begründung seiner Hydratationstheorie herangezogen. Er nimmt an, daß durch die Aufladung der Proteinmoleküle ein elektrisches Feld entsteht, das auf die Dipolmoleküle des Wassers anziehend wirkt. Die dadurch um die Eiweißmoleküle gebildeten Hydrathüllen bestehen aus orientierten Wassermolekülen. Die Stärke ihrer Bindung nimmt mit wachsender Entfernung vom Eiweißmolekül ab. Die Kohäsion, welche die Eiweißmoleküle aneinander zusammenhält, wirkt dem Eindringen der Flüssigkeitsmoleküle entgegen. Ein Maximum an Quellung ist dann erreicht, wenn zwischen Kohäsion und Hydratationskräften ein Gleichgewichtszustand herrscht. Da die Hauptvalenzen der Proteine durch Bindung abgesättigt sind, können die zur Flüssigkeitsaufnahme führenden Kräfte nicht mit diesen identisch sein. Deshalb wird angenommen, daß es sich hierbei um Van der Waal'sche Kräfte handelt.

Der Hydratationstheorie widersprechen die Ergebnisse von W e b e r und N a c h m a n n s o h n (77). Sie fanden, daß ionisiertes Eiweiß gegenüber elektrisch neutralem keine gesteigerte Wasseraufnahme zeigt. Es ist deshalb auch nicht möglich, die Hydratationsenergie als Energiequelle für vitale Arbeitszyklen anzusehen, zumal diese augenblickliche, reversible Schwankungen der Energie voraussetzen, was aber von W e b e r und N a c h m a n n s o h n für die Hydratationskräfte nicht nachgewiesen werden konnte.

⁹⁾ Dipolmoleküle sind solche, bei denen die Summe der negativen und die der positiven Ladungen nicht den gleichen Schwerpunkt haben.

L o e b (42) sowie auch P r o c t e r und W i l s o n (54) vertreten die Anschauung, daß die bei der Quellung wirksamen Kräfte durch Ausbildung von Donnan'schen Membrangleichgewichten zustande kommen. Solche liegen vor, wenn statt einer semipermeablen Membran, welche die Diffusion der Kolloidionen verhindert, durch die Kohäsion des Gels die Proteinionen fixiert sind (10). Allerdings hat diese Theorie nur in Gegenwart von Elektrolyten Gültigkeit. Betrachtet man das Diffusionsgleichgewicht der Ionen inner- und außerhalb eines Proteingels, so ergibt sich folgendes Bild: Ein Teil der Ionen wird vom dem Gel festgehalten, so daß die diffusiblen Ionen innerhalb des Gels eine größere Konzentration haben als außerhalb desselben. Infolgedessen tritt ein osmotisches Druckgefälle auf, und es wird so lange Wasser in das Gel hineindiffundieren, bis der osmotische Druck durch die elastischen Kohäsionskräfte des Gels gerade kompensiert ist.

Auch die von T o l m a n und S t e a r n (75) zur Erklärung der Quellung herangezogene Theorie setzt das Vorhandensein von Elektrolyten voraus. Durch Versuche an Filizit, das aus sauren und basischen Quellungsbadern gewonnen wurde, kamen diese Autoren zu der Ansicht, daß die elektrische Abstoßung der Kolloidteilchen für die Wasseraufnahme verantwortlich zu machen sei. Die Kolloidteilchen werden dabei durch Aufnahme von H^+ -Ionen oder OH^- -Ionen elektrisch aufgeladen, weshalb sich die Gelpartikelchen gegenseitig abstoßen und dem Eindringen von Wasser keinen oder nur geringen Widerstand zu leisten. Ein Säureüberschuß wirkt durch die Verminderung der freien Ladung der elektrischen Doppelschicht quellungshemmend.

V. T e r z a g a n i (76) betrachtet als Kraft, die bei flüssigkeitsreichen Gelen die Quellung bedingt, nicht den osmotischen Druck, sondern eine elastische Kraft zwischen den Kolloidteilchen, die ihrer gegenseitigen Annäherung widersteht. Für flüssigkeitsarme Gele wird angenommen, daß nicht nur die Wechselwirkung zwischen der Elastizität der Gelwände und der Oberflächenspannung für die Quellung wesentlich ist, sondern auch die von den Gelteilchen auf die Flüssigkeit ausgeübte Kraft.

S t a u b & L e g e r (64) führt die Quellung der makromolekularen Stoffe auf die Raumbeanspruchung ihrer Moleküle bei der Wärmebewegung zurück.

Sowohl die von L o e b , P r o c t e r und W i l s o n , als auch die von T o l m a n und S t e a r n vertretenen Auffassungen der Quellungs-

kräfte lassen aber Quellungserscheinungen in reinem Wasser nicht deuten; man ist somit in diesem Falle auf die P a u l i 'sche Hydratationstheorie angewiesen. Jedenfalls gilt die Hydratationsfähigkeit der Proteine als sicher (58, 30, 53). Es sind also insbesondere Hydratation und Osmose als die Kräfte anzusehen, die bei der Quellung der Proteine, teils allein, teils gemeinsam, wirksam werden.

IV. Sonstige Erscheinungen bei der Quellung.

Bei der Quellung treten ganz bestimmte Erscheinungen auf wie Quellungsdruck, Quellungswärme, Quellungsgeschwindigkeit und Volumenkontraktion.

Quellungsdruck:

Nach S t u a r t (68) kann ein vernetztes Gel von bestimmtem Quellungsgrad nur dann mit dem reinen Quellungsmittel im Gleichgewicht stehen, wenn es sich unter höherem Druck als letzteres befindet. Dieser Überdruck wird Quellungsdruck genannt. Er kann in manchen Fällen sehr hohe Werte annehmen (19). F r e u n d l i e h und P o s n a j a k (34) untersuchten diese Erscheinung genauer und kamen zu der Feststellung, daß der Quellungsdruck besonders groß zu Anfang des Quellungsvorganges ist, mit steigendem Flüssigkeitsgehalt des Gels absinkt und bei Erreichung des Quellungsmaximums gleich null ist. S c h u l z (61) kommt bei seinen Untersuchungen darüber zu dem Resultat, daß der Quellungsdruck fast nur von Wechselwirkungen zwischen den Molekülen des Lösungsmittels und denjenigen des zu quellenden Stoffes abhängt und infolgedessen unabhängig von dem Molekulargewicht bzw. dem Polymerisationsgrad ist. S t u a r t (68) hält vom Standpunkt der Thermodynamik aus den Quellungsdruck völlig identisch mit dem osmotischen Druck. H a l l e r (25) erklärt den Quellungsdruck damit, daß er die Hauptvalenzketten hochmolekularer Substanzen als biegsame Fäden auffaßt, wodurch infolge der Wärmebewegung fortwährende Formveränderungen stattfinden, entsprechend einer vibrierenden Brown'schen Bewegung. Diese innermolekulare Deformationsbewegung soll den Quellungsdruck hervorrufen. F r i c k e und L ü k e (20) bezeichnen den Quellungsdruck als differentiale Quellungsarbeit. Er ist gleich der Arbeit, die man mechanisch gewinnen kann, wenn man ein sehr großes Gelvolumen um 1 cm³ quellen läßt.

Quellungswärme:

Bei allen bis jetzt bekannten, quellbaren Substanzen ist die Quellungswärme positiv, d.h. es wird Wärme bei der Quellung frei (68). Sowohl K a t z (37) als auch P a u l i und V a l k ó (54) sowie F r e u n d l i c h (19) unterscheiden zwischen integraler und differentialem Quellungswärme. Als integrale Quellungswärme wird diejenige Wärmemenge angesehen (in Gramm-Kalorien), die sich entwickelt, wenn 1 g trockenen Gels 1 g Wasser aufnimmt. Sie nimmt zwar mit wachsender Flüssigkeitsmenge zu, aber sie wächst umso weniger, je größer die aufgenommene Flüssigkeitsmenge ist. Die frei werdende Wärmemenge ist also umso größer, je weiter die Quellung von ihrem

Maximum entfernt ist. Unter differentialer Quellungswärme versteht man die Wärmemenge, welche frei wird, wenn eine größere Menge trockenen oder gequollenen Gels 1 g Flüssigkeit aufnimmt.

Man erklärt sich das anfänglich rasche und später aber geringere Ansteigen der Wärmemenge beim Quellungsvorgang damit, daß die zuerst in das Moleküllgitter eindringende Flüssigkeit monomolekular stark verankert wird; durch dieses Festhalten der ersten Hydrathülle wird eine große Wärme-Menge frei. Die anschließend eindringenden Flüssigkeitsmoleküle werden dagegen auf Grund der mit zunehmendem Abstand schwächer werdenden Adsorptionskräfte in viel geringerem Maße gebunden (34, 52).

Im Zusammenhang mit der Wärmeabgabe wurde die Frage, ob quellende Systeme Arbeit leisten können, häufig erörtert. K a t z (37) und H e r z o g - W e i ß e n b u r g (31) haben die Arbeitsfähigkeit quellender Gele mit den Änderungen ihrer Gesamtenergie erklärt. Demnach ist die Änderung der Gesamtenergie praktisch gleich der freien Energie. Beim Quellen müßte also die gesamte Änderung der Energie in Arbeit übergeführt werden können. Diese Ergebnisse haben F r i c k e und L ü k e (20) nicht bestätigen können. Sie fanden sogar, daß sich die Quellungswärme in ihrer Größe von der Quellungsarbeit erheblich unterscheidet, und zwar ist in den Gebieten größerer Wärmetönung die Quellungsarbeit wesentlich kleiner. Während J e n e k e l und C o s s m a n n (33) mit steigender Temperatur Entquellung beobachtet haben, gibt O s t w a l d (51) gerade das Gegenteil an. Er ist der Ansicht, daß die positive Wärmetönung keineswegs als Maßstab für die Quellungserscheinungen gelten kann und sämtliche Messungen und Berechnungen zweifelhaft sind, die auf der positiven Wärmetönung basieren.

Quellungsgeschwindigkeit:

Unter Quellungsgeschwindigkeit versteht man die von 1 g eines festen Stoffes in der Zeiteinheit gebundene Flüssigkeitsmenge. Sie ist ebenfalls zu Anfang der Quellung am größten und nimmt fortlaufend bis zum Quellungsmaximum ab (54, 19).

Volumenkontraktion:

Bei der Quellung findet eine Volumenkontraktion statt, d.h. das Volumen des gequollenen Gels ist kleiner als die Summe der Volumina aus festem Stoff und Flüssigkeit. Es erfolgt also eine Verdichtung des Stoffes, was durch die

Bildung monomolekularer Solvatschichten erklärt werden kann. Die in dieser Solvatschicht gebundenen Flüssigkeitsmoleküle sind unbeweglich und nehmen deshalb ein kleineres Volumen ein als bei freier Beweglichkeit. Nach Pauli und Valkó (54) sowie Stammerger und Blow (63) sind die gelösten Teilchen von Adsorptionshüllen des Lösungsmittels umgeben, wobei infolge der starken Anziehung ein beträchtlicher Druck auf die Lösungsmittelhüllen ausgeübt wird, der durch eine Verdichtung von außen nach innen zunimmt.

V. Über den Einfluß von Säuren, Basen und Salzen auf die Quellung.

Umfangreiche Untersuchungen beschäftigen sich mit der Beeinflussung der Wasseraufnahme begrenzt quellbarer Eiweißkörper durch Elektrolytzusätze. Der besseren Übersicht wegen sollen die Beobachtungen über die Wirksamkeit der H- und OH-Ionen und derjenigen über Gegenionen und Neutralsalze gesondert behandelt werden.

Die Beeinflußbarkeit der Quellung durch Neutralsalze war schon durch Untersuchungen von H o f m e i s t e r (32) sowie P a u l i und V a l k ó (54) bestätigt, als S p i r o (62) darauf hinwies, daß Laugen und Säuren eine bedeutend stärkere Wirkung in dieser Hinsicht ausüben. O s t w a l d (50) hat die ersten systematischen Untersuchungen auf diesem Gebiete durchgeführt und beobachtet, daß die Quellung gegenüber ihrem Wert in reinem Wasser durch kleine Säuremengen herabgesetzt wird. Größere Säuremengen erhöhen die Wasseraufnahme ebenso wie Alkali nahezu linear mit ihrer Konzentration. Nach Durchschreiten eines Quellungsmaximums bewirken weitere Säure- bzw. Alkalizusätze geringfügige Verminderung der Quellung.

C h i a r i (8) hat die Quellung von Glutin in mehreren Säuren verglichen und dabei festgestellt, daß Säuren verschiedener Stärke in isohydri- scher Konzentration mit abnehmender Dissoziationskonstanten stärker quellend wirken (Essigsäure > Milchsäure > Salzsäure). Der gesteigerten Quellung in Säuren geht in niedrigsten Konzentrationen eine Entquellung voraus, deren Maximum dem isoelektrischen Punkt des Glutins entspricht.

K u h n (40) hat die Quellung von Gelatine unter dem Einfluß verschiedener organischer und anorganischer Säuren untersucht. Er kam zu der Schlußfolgerung, daß Säuren bei niedriger Konzentration nur eine Erhöhung des Wasserbindungsvermögens hervorrufen, bei mittlerer Konzentration dagegen zum Quellungsmaximum führen. Er konnte aber keine Beziehung zwischen der Größe der maximalen Quellung und der Dissoziationskonstanten der betreffenden Säure feststellen.

In seiner Untersuchung über die Quellung von Gelatine stellte K ü n t z e l (41) fest, daß das Maximum der Quellung mit verschiedenen Säuren bei $H_p = 2$ erreicht wird. Dieses Ergebnis wurde mit Essigsäure, Ameisensäure, HCl, HBr, HJ, HNO_3 , H_2SO_4 und H_3PO_4 erhalten. Die gleiche Gesetzmäßigkeit fand K ü n t z e l auch mit organischen Säuren.

Die bisher besprochenen Untersuchungen und Ergebnisse befassen sich in erster Linie mit dem Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Quellung. Da jedoch eine Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration nur bei gleichzeitigem Hinzufügen von Anionen möglich ist, so ergibt sich hieraus auch die Möglichkeit für eine Wirksamkeit von Gegenionen. Die Messungen von F i s c h e r (16) haben gezeigt, daß die starke jedoch zweiwertige Schwefelsäure die Quellung in bedeutend geringerem Maße fördert als die Salzsäure. Der analoge Tatbestand wurde durch Vergleich der Wirkung von NaOH und Ca(OH)_2 aufgezeigt. Ebenfalls wurde dargetan, daß Neutralsalze die Säure- und Alkali-quellung herabsetzen (17).

P a u l i und V a l k ó (54) haben die Bedeutung der Wertigkeit der Gegenionen ebenfalls hervorgehoben und führen an, daß Ba-Ionen in alkalischer Lösung die Quellung der Gelatine viel stärker hemmen als K-Ionen. Dagegen wirken KCl und BaCl_2 in neutraler Lösung nahezu gleich quellend.

Mit Neutralsalzwirkung auf die Quellung in Säuren und Laugen haben sich auch J o r d a n - L l o y d (36) und P l e a s s (55) befaßt. Die Autoren ließen NaCl-Lösungen auf mit Säuren bzw. Laugen zum Quellen gebrachte Stoffe einwirken. Bei einem p_H -Wert der Säuren von 4 - 6 wurde durch NaCl-Zusatz durchweg eine Erhöhung der Quellungsmaxima beobachtet, während bei Säure mit p_H -Werten unter 4 und bei Laugen mit p_H -Werten über 8 eine Erniedrigung der Quellungsmaxima festzustellen war. Eine NaCl-Konzentration kleiner als 0,1 mol führt im neutralen Gebiet (p_H = 6- 8) zu einer Herabsetzung der Quellung und Konzentrationen von 0,1 - 2 mol zu einer Erhöhung (36).

H o f m e i s t e r (32) hat bei Quellungsversuchen folgende Reihenfolge für die quellungsbegünstigende Wirkung der Neutralsalze gefunden:

Na-Sulfat > Na-Tartrat > Na-Zitrat > Wasser >
Na-Chlorid > K -Chlorid > Ammoniumchlorid >
Na-Chlorat > Na-Nitrat > Na-Bromid

Eine andere Reihenfolge in der Wirksamkeit finden L o e b (42) und F r e u n d l i c h (19). Nach ihnen quillt Gelatine in Chloriden, Bromiden und Nitraten mehr, in Zitraten, Phosphaten und Sulfaten weniger als in Wasser. Die von S t i a s n y und A c k e r m a n n (67) durchgeführten Versuche mit Hautpulver zeigen, daß Neutralsalze allgemein in mäßiger Konzentration quellungsfördernd wirken. Auch nach K ü n t z e l (41) bewir-

ken sämtliche in der H o f m e i s t e r 'schen Reihe aufgeführten Salze ebenfalls einen höheren Quellungseffekt als reines Wasser, wenn sie in schwächerer Konzentration verwendet werden. Die H o f m e i s t e r 'sche Reihe habe nur Gültigkeit bei hohen Salzkonzentrationen.

C h i a r i (8) bezweifelt den Reinheitsgrad des bei den H o f m e i s t e r 'schen Versuchen verwendeten Proteins und hält die Ergebnisse aus diesem Grunde für ungenau. Weiter soll H o f m e i s t e r die Wirkung der Gegenionen nicht berücksichtigt haben.

K ü n t z e l wählte zum Teil andere Gegenionen und konnte so die Reihenfolge von H o f m e i s t e r verändern.

K ü n t z e l (41) unterscheidet bei der Quellung in Elektrolytlösungen zwei Wirkungen, die beide den Quellungszustand beeinflussen und zwar 1. eine Aufladung des quellbaren Stoffes infolge Elektrolytadsorption und 2. eine Peptisierung. Die beiden hierdurch bedingten Quellungserscheinungen werden daher "Ladungsquellung" und "Peptisierungsquellung" genannt. Wird z.B. Gelatine unter dem Einfluß eines Elektrolyten zur Quellung gebracht, wirken immer beide Arten zusammen. Mit Säuren und Laugen steht jedoch die Ladungsquellung im Vordergrund, während mit Salzen die Peptisierungsquellung überwiegt. Nach K ü n t z e l erreicht die Ladungsquellung ihr Maximum bei derjenigen Elektrolytkonzentration, bei welcher auch die Elektrolytaufnahme ihren höchsten Wert erreicht. Die Größe der Ladungsquellung wird durch den Grad der Adsorbierbarkeit der beiden Ionen des Elektrolyten bestimmt. Sind beide Ionen annähernd gleich stark adsorbierbar, so ist die Ladungsquellung gering, ist aber eines der beiden Ionen stärker adsorbierbar, so ist sie groß.

Die Bindung des Elektrolyten seitens der Gelatine wird von K ü n t z e l (41) als Adsorption der einzelnen Ionen angesehen und nicht als Salzbindung zwischen dem amphoteren Eiweißkörper und Säuren oder Laugen, und zwar

1. weil die Gleichartigkeit der Quellungserscheinungen in Säuren und Laugen einerseits und Salzen andererseits auch eine Gleichartigkeit der Bindung aller Elektrolyte voraussetzt,
2. weil es keinen festen Wert für ein Säurebindungsvermögen gibt, sondern von jeder Säure verschiedene Mengen gebunden werden, die von der Adsorbierbarkeit des Anions und dem Dissoziationsgrad bestimmt werden und
3. weil im Gegensatz zu sonstigen Titrationsvorgängen bei der Säurebindung der Gelatine nur der dissoziierte Anteil und nicht auch der undissoziierte eine Rolle spielt.

Die Peptisierungsquellung wird durch eine Elektrolytpeptisierung der Gelatine im Zusammenhang mit der Ladungsquellung hervorgerufen. Die Peptisierung erfolgt an sich ohne Quellung, bewirkt aber bei gleichzeitiger Ladungsquellung eine starke Quellungssteigerung. Diese Steigerung verdient allein den Namen Peptisierungsquellung. Die Peptisierung nimmt mit steigender Elektrolytkonzentration stetig zu, sie führt aber nicht zu einem Quellungsmaximum und nachfolgender Abnahme wie die Ladungsquellung. Die einzelnen Elektrolyte bewirken eine verschieden starke Peptisierung; als Maßstab hierfür ist die molare Löslichkeit der Elektrolyte geeignet, denn je größer diese ist, umso größer ist das Peptisierungsvermögen (41).

VI. Beeinflussung des Quellungszustandes des Bräts durch Salzzusätze.

Schönberg (60) hat als erster Muskelfasern mit Phosphatlösungen behandelt und dabei festgestellt, daß durch kondensierte Phosphate das Quellungsvermögen der Muskelfasern gesteigert wird. Auch Emden (13) und Benckiser (3) bestätigen diese Beobachtung. Behme und Mahlau (2) geben eine Erhöhung der Quellfähigkeit des Fleisches durch kondensierte Phosphate an. Grau (21) und van Hees (29) sprechen sowohl von einer Quellung der Fleischfaser als auch von einer Quellung des Fleischeiweißes durch Phosphate. Rosskopf (57) und Vogt (76) notieren nur die Quellung des Fleischeiweißes durch Phosphatzusätze. Depner (9) und Teliszewsky (73) beschränken ihre Aussagen auf eine Quellung des zerkleinerten Bindegewebes.

Grau (21) schreibt das Wasseraufnahmevermögen des Fleisches seinen unlöslichen Eiweißanteilen zu. Es ist hierbei offenbar nicht nur an das tatsächlich "unlösliche" Stroma gedacht, sondern ganz allgemein an das nicht gelöste Eiweiß, also auch an Proteine der Myosingruppe, die erst bei einer bestimmten Ionenstärke gelöst werden. Keller (38) kam auf Grund von Versuchen an Muskelfasern im Gegensatz zu Depner und Teliszewsky zu dem Schluß, daß das Sarkolemm an der Quellung nur geringen Anteil hat, während die Änderung der Sarkoplasmastruktur das Wesentliche ist. Es wurde dabei allerdings das Verhalten des Sarkoplasmas in der intakten Sarkolemmhülle untersucht und nicht in der den Verhältnissen im Brät entsprechenden Form, denn die Muskelfasern liegen im Brät meist eröffnet und größtenteils zerstört vor. Durch die Schonung des Sarkolemmes kann es in den Muskelfasern zu erheblichen osmotischen Quellungerscheinungen kommen, da die Voraussetzungen zur Ausbildung von Donnangleichgewichten erfüllt sind. Die mit Muskelfasern durchgeführten Versuche lassen nach Kottler (39) noch keine Rückschlüsse auf Quellungsvorgänge im normalen Brät zu. Es ist notwendig, solche Versuche an Material vorzunehmen, das einen dem Kuttervorgang entsprechenden Zerkleinerungsgrad aufweist.

Keller (38) und Ewald (15) haben bei ihren Versuchen auch festgestellt, daß durch die Wirkung der Phosphate innerhalb der Muskelfasern ein Strukturverlust hervorgerufen wird, also nicht nur eine Strukturauflockerung, die für eine echte Quellung charakteristisch ist. Sie sprechen deshalb von einem "Verquellen".

Während niedermolekulare Stoffe keine Zwischenstufe zwischen ihrem festen Zustand und ihrer Lösung zeigen und der feste Stoff direkt in Lösung geht, erfolgt bei linearmakromolekularen Substanzen die vollständige Solvatation der Makromoleküle rascher als die Lösung. Sie stellen dann ein hochviskoses Gel dar (64). Da aber die Fadenmoleküle nach Sprengung ihrer Brücken von einer vollständigen Solvatschicht umgeben sind, kann nach K o t t e r (39) nicht mehr von einem gequollenen Gel gesprochen werden, sondern es liegt eine Gellösung vor (64).

F r a n k (18) hat in seiner Arbeit gezeigt, daß mit Hilfe von Muskelfasermessungen die Wirkung der Phosphate auf das Brät nicht erfaßt werden kann. Während er bei Muskelfaserstudien mit einem stark alkalischen Phosphat die stärkste Faserquellung beobachtet hat, wurde mit dem gleichen Phosphat bei einem Brätsedimentierungsversuch nach der Methode von M ö h l e r und K i e r m e i e r (47) eine "entquellende" Wirkung erzielt.

E w a l d (15) hat allerdings auch mit im Wolf zerkleinertem Fleisch Versuche angestellt. Die Zerkleinerung war hierbei aber noch nicht so intensiv wie im Brühwurstbrät. Deshalb war an diesem grob zerkleinerten Fleisch mit kondensierten Phosphaten auch eine Quellungsbegünstigung zu beobachten, was bei der Größe der Festpartikelchen auch mit osmotischen Vorgängen gedeutet werden muß. Auch B e n d a l l (4) arbeitete mit grob zerkleinertem Fleisch, da er dem Zerkleinerungsgrad keine große Bedeutung zumißt. Dagegen verlangen G r a u , H a m m und B a u m a n n (24) eine weitestmögliche Zerkleinerung des Materials, um osmotische Vorgänge auszuschließen. M ö h l e r und K i e r m e i e r (47) werden dieser Forderung gerecht. K o t t e r (39) konnte aber nachweisen, daß sie durch Aufschwemmung in Wasser die Ionenstärke der Fleischbreie, denen ursprünglich die im Brät üblichen Salzmen gen zugesetzt waren, derart erniedrigt haben, daß die folgenden Quellungsmessungen keine Analogieschlüsse auf das Brät mehr zulassen.

Wenn man die im Brät zu erwartende Eiweißpeptisation ausschalten will, müssen Quellversuche bei niedriger Ionenstärke vorgenommen werden. R a a b (56) führte Quellungsstudien an Gelatine und lyophilisiertem Aktomyosin in Salzlösungen bei niedriger Ionenstärke durch. Dabei wurde mit Gelatinpulver eine starke Abhängigkeit des Quellungseffektes vom p_H -Wert der Lösung nachgewiesen. Auch an lyophilisiertem Aktomyosin wurde eine ähnliche

Tendenz festgestellt. Die unterschiedlichen Quellungsmaxima ließen R a a b einen gewissen Einfluß der Ionenart und Ionenkonzentration auf die Quellung vermuten. Auch M ö h l e r und K i e r m e i e r (47) erzielten trotz gleicher p_H -Werte der Lösungen mit Phosphaten eine stärkere Volumenzunahme als mit NaOH-Zusatz.

Die bisher angeführten Quellungsstudien lassen jedoch die Quellungsvorgänge im Brät nicht erklären, weil die verwendeten Salzlösungen nicht die im Brät übliche Ionenstärke hatten.

Auch B e n d a l l (4) blieb bei seinen Sedimentationsversuchen noch wesentlich unter der im Brät üblichen Ionenstärke. Er hat zu 50 Teilen Fleisch jeweils 50 Teile der 0,5 %igen Lösungen von Orthophosphat, Pyrophosphat und einigen Polyphosphaten gegeben, die außerdem noch eine Kochsalzbasis von 1,0 % enthielten. Hierbei zeigte nur Pyrophosphat eine stark quellungsbe günstige Wirkung. Selbst in einer Konzentration von 0,25 % war Pyrophosphat in seiner Wirksamkeit 0,5 %igen Orthophosphat- und Metaphosphatlösungen überlegen. Während der Quellungeffekt von NaCl und KCl, Orthophosphat und Polyphosphat durch den Anstieg der Ionenstärke zu erklären sei, müsse bei Pyrophosphat noch eine spezifische Wirkung hinzukommen. B e n d a l l hat bei Zusatz von 1,0 % NaCl und 0,25 % Pyrophosphat eine Ionenstärke von 0,355 errechnet und schlägt diese für die Praxis vor, wenn Pyrophosphat quellungsbe günstigt sein soll. Jedoch soll der Wert 0,4 nicht überschritten werden, da dies zur Herauslösung von Aktomyosin führe. Daß eine 0,5 %ige Kochsalzbasis zu niedrig ist, haben vor allem G r a u (22, 23) und H a m m (26) gezeigt. Durch Erhöhung auf 4 - 5 % konnte "die höchste Quellung und damit Bindung" erreicht werden. Aus Geschmacksgründen kann jedoch eine Kochsalzbasis von ca. 2 % zur Gesamtmasse (Verhältnis Fleisch:Wasser wie 2:1) nicht wesentlich überschritten werden, wodurch sich im Brät eine Ionenstärke von etwa 0,5 ergibt. K o t t e r (39) fordert deshalb für Versuche, aus denen auf die Vorgänge im Brät geschlossen werden soll, Ionenstärken um 0,5.

S w i f t und E l l i s (71) haben nach der Versuchsanordnung von B e n d a l l ebenfalls an nur grob zerkleinertem Material gearbeitet, dabei aber die im normalen Brät herrschende Ionenstärke verwendet und das Inlösungsge ben von fibrillären Muskeleiweißkörpern gefördert. Nach ihren Ergebnissen ruft Orthophosphat gegenüber Pyrophosphat einen größeren Quelleffekt hervor, während B e n d a l l bei verhältnismäßig niedriger Ionenstärke gerade das Gegenteil beobachtete. S w i f t und E l l i s sehen darin den Beweis, daß den kondensierten Phosphaten gegenüber den Orthophosphaten und anderen Salzen keine

merkliche spezifische Wirkung zukommt. Die Wirkung von Pyrophosphat beruhe in erster Linie auf einer Verschiebung des p_H -Wertes und einer Ionenstärkeerhöhung.

S z e n t - G y ö r g y i (72) gibt an, daß im Muskel die zweiwertigen Ca- und Mg-Ionen sowohl an Myosin als auch an Aktin gebunden sind. Es erhebt sich nun die Frage, inwieweit diese Erdalkalien die Wirkung von Pyrophosphat beeinflussen können. Da Ca- und Mg-Ionen in der Muskelphysiologie als Antagonisten bekannt sind, sollte man von Ca²⁺ eine Hemmung der Pyrophosphatwirkung, von Mg²⁺ dagegen eine Förderung erwarten. B e n d a l l (4) konnte aber in orientierenden Versuchen in einer Konzentration von 0,0025 mol nur eine geringe Hemmung der Quellung durch CaCl₂ beobachten und für MgCl₂ eine kaum feststellbare Förderung. Dagegen fanden S w i f t und E l l i s (71), die mit einer stärkeren Konzentration von CaCl₂ und MgCl₂ als B e n d a l l gearbeitet haben, durch CaCl₂ eine deutliche Hemmung und durch MgCl₂ eine bedeutende Quellungsbegünstigung. Die von H a m m (27) beschriebene Beobachtung, wonach die quellungsbegünstigende Wirkung der Phosphate auf einer Eliminierung von Ca²⁺ und Mg²⁺ fuße, ist mit diesen Ergebnissen nicht zu vereinbaren.

Nach muskelphysiologischen Untersuchungen bewirkt auch KJ in Abwesenheit von Pyrophosphat eine erhebliche Förderung der Wasserretention (72). E r d ö s (14) hat gezeigt, daß Jod-Ionen das Säurebasengleichgewicht der Proteine viel stärker beeinflussen als Cl-Ionen. Jodid verschiebt von den Halogeniden den isoelektrischen Punkt am weitesten zur sauren Seite hin. Die von S w i f t und E l l i s beobachtete spezifische Wirkung der Jod-Ionen kann also mit einer starken Änderung des Ladungszustandes erklärt werden.

M ö h l e r und K i e r m e i e r (47) haben sich eingehend mit der Frage beschäftigt, ob Phosphate überhaupt eine Quellung verursachen können. Sie stellten zu Beginn ihrer Untersuchungen folgende Punkte auf, die gegen eine Quellungsbegünstigung durch Phosphate sprächen:

1. Die p_H -Veränderungen sind geringfügig.
2. Die isoelektrischen Punkte der wichtigsten Fleischproteine liegen nicht im Bereich des üblichen p_H -Wertes des Fleischbräts.
3. Die technisch übliche Kochsalzkonzentration unterbindet eine eventuell eingetretene Quellung.

Auf Grund von Untersuchungen über den Einfluß des Zerkleinerungsgrades, die bei feiner Zerkleinerung eine Volumenzunahme im Sediment um 28 % ergaben, schlossen M ö h l e r und K i e r m e i e r (47), daß eine etwaige Volumenzunahme nach Salzzusatz durch folgende Punkte bedingt sein könne:

1. Durch eine Vergrößerung der Teilchen infolge Wasseraufnahme.
2. Durch eine Vergrößerung der Teilchenoberfläche.
3. Durch eine Vermehrung der Haftkräfte infolge Veränderung der Oberflächenstruktur.

Da ~~alkalische~~ Phosphate eine stärkere Volumenzunahme des Sediments bewirken als NaOH , nimmt M ö h l e r (46) an, daß die durch Phosphate bedingte Volumenzunahme nicht als echte Quellung anzusprechen sei, soweit sie die Quellung mit NaOH bei gleichem p_{H} -Wert übersteigt. M ö h l e r und K i e r m e i e r haben deshalb die Volumenvergrößerung bei Zusatz von Phosphaten nicht mit einer Teilchenvergrößerung erklärt, sondern mit einer Vermehrung der Haftkräfte durch Veränderung der Oberflächenstruktur. Sie erkennen also nur eine durch wasserstoffionenkonzentration bedingte Quellung als echte Quellung an.

Ein Einfluß der Ionenstärke auf die Quellung wurde von verschiedener Seite festgestellt. Insbesondere haben K o t t e r (39), B e n d a l l (4) und R a a b (56) sowie auch G r a u (22) und B e r g m a n n (5) die Ionenstärke als einen der ausschlaggebenden Faktoren für die Quellung angesehen. G r a u behauptet sogar, daß die nach dem Zusatz geeigneter Phosphate gefundene Erhöhung der Wasserbindung auch mit anderen Salzen bei gleichem p_{H} -Wert und gleicher Ionenstärke zu erzielen sei.

Abschließend ist festzustellen, daß die bisherigen Quellversuche noch keine vollständige Klärung darüber erbringen konnten, ob die Wirkung der kondensierten Phosphate auf das Brät als Quellung zu deuten ist.

VII. Methoden zur Messung der Quellung.

Es gibt direkte und indirekte Methoden. Bei den direkten Methoden werden die Gewichts- bzw. Volumenzunahmen bestimmt, während durch die indirekten Methoden der Grad der Quellung an den Veränderungen der Begleiterscheinungen erkannt wird.

A. Direkte Methoden

1. Bei der Gewichtsmethode werden z.B. Würfel oder Plättchen von gleicher Form und gleichem Gewicht der zu untersuchenden Substanz in eine bestimmte Flüssigkeit gebracht, von Zeit zu Zeit herausgenommen und die aufgenommene Flüssigkeit durch Wiegen bestimmt. Wichtig ist, vor dem Wiegen die Oberfläche gut abzutrocknen. Mit dieser Methode haben K u h n (40), H o f m e i s t e r (32) und O s t w a l d (50) Quellungsmessungen vorgenommen.
2. Die Volumenmethode besteht darin, daß das auf seine Quellfähigkeit zu untersuchende Material in flüssigkeitshaltige Röhrchen von bekanntem Querschnitt getaucht wird. Die nach einer bestimmten Zeit gemessene Quellhöhe gibt die Volumenzunahme an. F i s c h e r (17) als erster, dann auch K ü n t z e l (41) und K a t z (37) haben sich dieser Methode bedient. K a t z hält sie sogar für die beste zur Bestimmung des Quellungsmaximums und für ~~vergleichende~~ Versuche zur Erfassung der Quellungsbeeinflussung durch verschiedene Flüssigkeiten.
3. Eine weitere Methode, bei welcher die Längenausdehnung als Maß der Quellung angesehen wird, ist die von O s t w a l d (51). Sie eignet sich hauptsächlich für fadenförmige Körper, z.B. Kautschukfäden. In eine beiderseits offene Röhre wird der Faden eingeschoben und dann der Einwirkung einer Flüssigkeit ausgesetzt.

B. Indirekte Methoden

1. Die thermodynamische Methode beruht auf der bei der Quellung auftretenden Wärmetönung. Diese kann entweder kalorimetrisch oder durch Bestimmung der Wasserdampfdrucke ermittelt werden. Die Anzahl der Kalorien gilt als Maß für die Quellung (20).

2. Mit der Messung des Quellungsdruckes können nach R a a b (56) wohl Aussagen über den Vorgang der Quellung gemacht werden, aber zu quantitativen Messungen ist diese Methode kaum zu verwenden.
3. Die Messung der Volumenkonzentration ist ebenfalls für eine quantitative Ermittlung der Quellung nicht ohne weiteres geeignet. Sie kann außer durch Quellung auch noch durch andere Vorgänge verursacht sein. Dichteänderungen, die die gleiche Ursache wie Volumenänderungen haben, können nach K o t t e r (39) auch durch Änderung der Gitterkräfte eintreten. Ein Analogieschluß von Volumen- oder Dichteänderungen auf die Quellungsvorgänge würde also voraussetzen, daß eine Änderung der Gitterkräfte ausgeschaltet ist.

C. Eigene Untersuchungen

I. Material und Methodik

Die Quellversuche wurden an Kaninchenmuskulatur mit verschiedenen Salzlösungen (siehe Tabellen I und II) durchgeführt. Um zu verhindern, daß quellbare Eiweißkörper in Lösung gehen und dadurch sich am Quellvorgang nicht mehr beteiligen, wurde für die Salzlösungen eine Ionenstärke von $\mu = 0,16$ gewählt, wobei auf eine Kochsalzbasis von $\mu = 0,10$ das jeweilige Salz mit $\mu = 0,06$ aufgestockt wurde. Hierdurch sollten die Verhältnisse in der Praxis berücksichtigt werden, wo Kochsalz und Brätzusatzmittel gemeinsam bei der Brätherstellung verwendet werden. Der p_H -Wert der Lösungen war mit $0,16$ mol NaOH bzw. HCl auf $7,0$ eingestellt. Der Einfluß des Zerkleinerungsgrades auf die Quellbarkeit wurde geprüft, indem gewolfte und im Starmix zerkleinertes Fleisch Anwendung fand. Um lediglich durch Hydratation des Muskeleiweißes gebundenes Wasser zu erfassen, war es notwendig, den gequollenen Muskelbrei einem so starken Schwerfeld ($10000 \cdot g$) auszusetzen, daß osmotisch und kapillar gebundenes Wasser weitgehend aus dem Sediment entfernt wird. Für die gesamte Versuchsdauer wurde der Fleischbrei auf $0^\circ - 5^\circ C$ gehalten.

Im einzelnen wurde bei den Versuchen so vorgegangen, daß zwei Kaninchen jeweils durch Genickschlag getötet und durch Eröffnen der Halsgefäße entblutet wurden. Nachdem sie abgekühlt waren, wurden die Oberschenkelmuskulatur und Rückenmuskulatur abpräpariert, von Fett, Sehnen und Fascien befreit und im Fleischwolf zerkleinert. Nach halbstündiger Kühlung ($- 15^\circ C$) wurde das grob zerkleinerte Fleisch in Portionen zu je $60 g$ eingewogen, die dann nach verschieden langer Lagerung in der jeweiligen Salzlösung im Verhältnis Fleisch:Lösung wie $1:3$ aufgeschwemmt wurden. Die Quelldauer betrug jeweils 2 Stunden ($0^\circ - 5^\circ C$). Während dieser Zeit wurde der Fleischbrei mehrmals umgerührt. Dann wurde das Gemisch zentrifugiert, die überstehende Flüssigkeit abgossen und das Sedimentgewicht bestimmt.

Die feine Zerkleinerung wurde dadurch erreicht, daß 1 Teil Fleisch mit 3 Teilen Salzlösung im Starmix versetzt und 4 mal 1 Minute zerkleinert wurden. Um eine zu starke Erwärmung der Fleischbreie zu verhindern, wurde nach jeder Minute Zerkleinern 20 Minuten gekühlt. Der Lauf der Quellungszeit von ebenfalls 2 Stunden begann nach der ersten Zerkleinerung im Starmix. Da eine quantitative Gewinnung des Fleischbreies aus dem Starmix nicht möglich war,

wurden für die Quellungsbestimmung 180 g abgewogen, zentrifugiert und das Sedimentgewicht bestimmt.

Sedimentgewicht minus Muskeleinwaage
= aufgenommene Flüssigkeitsmenge

Muskeleinwaage (60 g)		=	100

aufgenommene Flüssigkeitsmenge in g		x
-------------------------------------	--	---

x = aufgenommene Flüssigkeitsmenge in % der Muskeleinwaage

II. Besprechung der Ergebnisse

Aus den Tabellen I und II ist zu ersehen, daß die Quellung am fein zerkleinerten Fleisch allgemein sehr stark ist, während gewolfte Fleisch meist negative Werte aufweist.

Bei wolfzerkleinertem Fleisch waren mit Pyrophosphat durchwegs positive Werte zu erzielen, während bei den übrigen Salzen keine Quellwirkung festzustellen war. Lediglich Na-Citrat war in einer Versuchsreihe auch zu positiver Quellwirkung fähig. Die negativen Werte sind vermutlich darauf zurückzuführen, daß durch das sehr starke Schwerfeld osmotisch und kapillar gebundene Gewebsflüssigkeit aus dem Fleisch mitentfernt wurde.

Tabelle I

Änderungen der Sedimentgewichte von Aufschwemmungen gewolfen Fleisches durch Salzlösungen von $\mu = 0,16$ u $p_H 7,0$, ausgedrückt in % der Fleischewaage.

Bezeichnung des Salzes	4 Std. p.m.	5 Std. p.m.	6 Std. p.m.	7 Std. p.m.	8 Std. p.m.	9 Std. p.m.
Na_2HPO_4	- 1,6 - 3,4	- 9,0 - 7,6	- 9,3 - 8,8	- 7,7 - 7,0	- 7,9 - 9,6	- 9,6
NaCl	+ 0,5 -12,6	- 6,1 -11,2	- 5,6 -11,3	- 12,3 - 8,6	-11,9	
$Na_4P_2O_7$	+ 3,9 + 3,9	+ 3,1 + 4,2	+ 2,9 + 5,1	+ 8,1 + 0,5		
KJ	- 5,4 - 1,9	- 4,3 - 4,6	- 6,2 - 5,0	- 6,1 -19,7		
$Na_4P_4O_{12}$	- 6,3 - 5,1	- 7,4 -13,1	- 7,8 -12,8	-10,5 - 8,6	- 9,4	- 8,8
Na-Citrat	- 2,3 + 6,7	- 3,7 + 4,8	- 4,4 - 2,3	- 4,2 + 9,0	- 5,8	
Ca-Citrat	- 9,4 - 8,9	-11,8 -12,7	-13,6 -14,3	-16,3 -16,7	-15,1	

Tabelle II

Änderungen der Sedimentgewichte von Aufschwemmungen stark zerkleinerten Fleisches (Starmix) durch Salzlösungen von $\mu = 0,16$ u. $p_H 7,0$, ausgedrückt in % der Fleischeinwaage.

Bezeichnung des Salzes	4 Std. p.m.	5 Std. p.m.	6 Std. p.m.	7 Std. p.m.	8 Std. p.m.	9 Std. p.m.	10 Std. p.m.
Na_2HPO_4	95,2 82,3	78,6 79,1	65,1 61,4	64,3	75,7		
NaCl	90,9 108,5	83,6 104,9	88,7 88,9	83,1 97,0	79,2 80,5	93,1 66,4	58,0
$Na_4P_2O_7$	79,4	69,0	56,9 60,8	56,2			
KJ	170,9 135,9	150,8 96,7	119,1 87,5	124,0 82,7	126,0 83,4	121,0 83,4	125,7
$Na_4P_4O_{12}$	100,4 95,9	83,0 63,5	70,5 59,4	73,8 81,5	75,0 76,5	73,4 73,0	80,3 69,4
Na-Citrat	100,6 105,4	91,2 79,6	79,4 78,4	88,8 78,4	82,0 70,2	81,2 68,8	89,2
Ca-Citrat	95,5 87,9	52,4 81,7	61,2 74,5	62,1 68,1	51,9 72,7	50,0	

Den stärksten Quelleffekt bewirkte KJ am fein zerkleinerten Fleisch. Eine starke Quellungsbegünstigung zeigen auch Natriumchlorid, Na-Citrat und Natriumtetrametaphosphat. Die Werte von Dinatriumphosphat und Ca-Citrat fallen dagegen etwas ab. Mit Pyrophosphat waren die niedrigsten Werte zu notieren. Die Quellfähigkeit sowohl grob als auch fein zerkleinerten Fleisches nimmt mit größer werdendem Zeitabstand p.m. ab. Die p_H -Werte der Muskelbreie lagen alle zwischen 5,9 und 6,2.

D. Diskussion

Die Untersuchungsergebnisse zeigen, daß die Quellungsfähigkeit der Muskulatur durch intensive Zerkleinerung außerordentlich stark zu steigern ist. Die Ursache hierfür kann nicht nur in der Zerstörung der Zellmembranen liegen, die der Flüssigkeitsaufnahme infolge ihrer begrenzten Dehnbarkeit Widerstand bieten, sondern muß vor allem in der radikalen Zerstörung des Gewebes und damit der Desaggregation der Strukturproteine gesehen werden. Bei der Zerschlagung der Proteinverbände wird insbesondere die Seit-an-Seit-Dichte der Proteinfäden durch weitgehende Aufhebung der Vernetzung vermindert, so daß nun Flüssigkeit zwischen die Molekülfäden eindringen und diese hydratisieren kann. Die Beobachtung, daß die Quellungsfähigkeit des Fleisches durch intensive Zerkleinerung zu steigern ist, wurde auch von Möhler und Kiermeier (47) beschrieben.

Da die p_H -Werte der Muskelbreie alle zwischen 5,9 und 6,2 lagen, kommt eine p_H -Abhängigkeit der hier gefundenen Quellungsunterschiede nicht in Betracht.

Bemerkenswert ist, daß mit Pyrophosphat bei feiner Zerkleinerung der geringste Quelleffekt zu erzielen war, während das gleiche Salz bei grober Zerkleinerung die höchsten Werte ergab. Die geringere Quellungsbegünstigung bei feiner Zerkleinerung kann vielleicht durch die dissoziierende Wirkung des Pyrophosphates auf das Aktomyosin bewirkt sein, indem bei gleicher Ionenstärke und gleichem p_H die kürzeren L-Myosin- und Actinfäden weniger hydratisiert werden, als die Aktomyosinteilchen. Bei grob zerkleinertem Fleisch, bei dem meist intakte Fasern vorliegen, verursacht die dissoziierende Wirkung des Pyrophosphats eine gewisse Strukturauflockerung und damit stärkere Quellungsfähigkeit als die auf das Aktomyosin nicht dissoziierend wirkenden Salze. Dies steht auch mit den Beobachtungen von Schönberg (60), Emden (13), Benckise, (3) und Behme und Mahlau (2) in Einklang, die an intakten Muskelfasern mit kondensierten Phosphaten eine Steigerung der Quellungsfähigkeit festgestellt haben. Da aber in der Praxis beim Kutterprozeß eine weitgehende Zerstörung der Muskelfasern erreicht wird, die bei modernen Feinstzerkleinerungsmaschinen sogar zur Zerschlagung von Proteinmolekülen führen kann, ist von den kondensierten Phosphaten im Brät keine Steigerung der Quellungsfähigkeit zu erwarten.

K o t t e r (39) fand bei Verwendung von Salzlösungen hoher Ionenstärke bei stark zerkleinertem Fleisch mit Pyrophosphat ebenfalls eine erheblich schwächere Quellwirkung als mit Natriumchlorid. An nur gewolfem Fleisch ergaben sich jedoch bei hoher Ionenstärke keine Unterschiede.

Auffallend ist der überaus starke Quelleffekt von KJ bei fein zerkleinertem Fleisch. Da E r d ö s (14) bei seinen Studien beobachtete, daß Jodid von den Halogeniden den isoelektrischen Punkt am weitesten zur sauren Seite hin verschiebt, kann die starke Quellungsbegünstigung der Jod-Ionen mit der bei gleichbleibendem p_H -wert sich hierdurch ergebenden Änderung des Ladungszustandes erklärt werden.

Diejenigen Autoren, welche mit kondensierten Phosphaten eine stärkere Quellung des Fleisches als mit anderen Salzen beobachteten, haben ihre Versuche durchwegs mit wenig zerkleinertem Fleisch durchgeführt. Bei starkem Zerkleinerungsgrad, wie er auch im handwerklich zubereiteten Brät vorliegt, vermögen kondensierte Phosphate nach den hier zugrunde liegenden Versuchen die Quellfähigkeit des Muskeleiweißes nicht zu steigern.

E. Zusammenfassung

1. Kolloidik, Quellung und ihre Theorien, sowie Methoden der Quellungsmessung werden behandelt.
2. An grob und fein zerkleinertem Fleisch wurde die Quellwirkung mehrerer Salzlösungen von niedriger Ionenstärke nach 2-stündiger Einwirkung gravimetrisch ermittelt.
3. Der Zerkleinerungsgrad des Materials ist von ausschlaggebender Bedeutung. Der auffallende Quelleffekt von Pyrophosphat bei grober Zerkleinerung des Fleisches deutet auf eine Auflockerung der Muskelstrukturen durch dieses Phosphat hin und nicht auf einen stärkeren Hydratationseffekt, da die Quellungsbegünstigung durch dieses Salz bei feiner Zerkleinerung des Fleisches, wie es den Verhältnissen im Brät entspricht, am niedrigsten ist. Die überragende Quellungsbegünstigung durch KJ kann mit einer starken Änderung des Ladungszustandes infolge Verschiebung des isoelektrischen Punktes durch die Jod-Ionen erklärt werden.

F. Literaturverzeichnis

1. Bertholet, J.: zitiert nach Nr. 37
2. Behme und Mahlau: Nicht veröffentlichtes Gutachten, zit. nach Nr.15
3. Benckiser, J.A.: Was sollen die Phosphate in der Wurst? Denkschrift vom 27.3.52.
4. Bendall, J.R.: The swelling effect of polyphosphates on lean meat. J.Sc.of Food and agric 5 (1954) 468.
5. Bergmann, G.: Lebensmittelrechtliche Fragen bei der Bearbeitung von Wurst und Fleischwaren. Mhe.Vet.Med.10 (1955) 126.
6. Britzinger, H. und H. Wolff: Quellen und Lösen von Kasein. Koll.Zschr. 118 (1950) 27
7. Bütschli, H.: Untersuchungen über mikroskopische Schäume und die Struktur des Protoplasmas. Verlag Steinkopff, Leipzig 1892.
8. Chiari, R.: Untersuchungen über physikalische Zustandsveränderungen der Kolloide. 11. Mitt.: Die Glutinquellung in Säuren und Laugen. Biochem.Zschr. 33 (1911) 167.
9. Depner, M.: Zusatz von Phosphaten zur Wurst. Fleischwirtschaft (Wup.) 1949 252.
10. Donnan, F.G.: Membrangleichgewichte. Koll. Zschr.61 (1932) 160
11. Duncel, M.: Zur Berechnung der zwischenmolekularen Kräfte organischer Verbindungen. Zschr. f.phys.Chemie (A) 138 (1928) 46

12. Ellerkamp, W.: Der derzeitige Stand der Beurteilung des Zusatzes von Phosphat zur Wurst. Mitt. GDCH-Fachgruppe Lebensmittelchemie 1953, 211.
13. Emden, A.: Zur Frage der Verwendung von Phosphaten bei der Wurstherstellung. Dtsche. Schlacht- u. Viehofztg. 1951, Nr.10
14. Erdös, T.: The effect of salts on the isoelectric point of casein. Stud. Inst. Med. Chem. Szeged. 2 (1942) 37
15. Ewald, F.W.: Untersuchungen über Carnal als Zusatzmittel zur Qualitätsverbesserung von Brühwurst. Med. Vet. Diss. Gießen 1950.
16. Fischer, M.H.: Kolloidchemie der Wasserbindung, Bd. I Steinkopff, Dresden-Leipzig 1927.
17. Fischer, M.H.: Weitere Versuche über die Quellung des Fibrins. Pflüger's Arch. 125 (1908) 99.
18. Frank, R.: Über die Methoden zur Feststellung der Binde-fähigkeit des Fleisches. Med. Vet. Diss. Gießen 1955.
19. Freundlich, H.: Kapillarchemie, Bd. 2, Akad. Verlagsges. Leipzig 1932.
20. Fricke, R. und J. Lücke: Quellungsarbeit und Quellungswärme. Zschr. f. Elektrochemie 36 (1930) 309.
21. Grau, R.: Die Beeinflussung der Wasserbindung von Fleisch durch Zusatz von Salzen. Fleischwirtschaft 1952, 83
22. Grau, R.: Über die Wasserbindung von Muskelfleisch BMTW 66 (1953) 335
23. Grau, R.: Mißverständnisse und Irrtümer in der Phosphatfrage. Fleischwirtschaft 1955, 15

24. Grau, R.,
R. Hamm und
A. Baumann: Über das Wasserbindungsvermögen des toten Säugetiermuskels. I. Der Einfluß des p_H -Wertes auf die Wasserbindung von zerkleinertem Rindermuskel. Biochem.Zschr. 325 (1953) 1
25. Haller, R.: Molekülgestalt und Solvation. Koll.Zschr. 56 (1931) 462.
26. Hamm, R.: Die Wasserbindung des Fleisches und ihre wirtschaftliche Bedeutung. Dtsche. Lebensmittelrundschau 49, (1953) 15
27. Hamm, R.: Die Ursache der Wirkung von Brätzusatzmitteln und Kochsalz auf Fleisch. Fleischwirtschaft 1955, 156.
28. Harries, R.: Natürliche und künstliche Kautschukarten. Koll.Beihefte 16, (1922) 163.
29. Hees, K. Van: Verfahren zur Herstellung von Wurstwaren ohne Darmhülle. Patentanmeldung p 20 944 IV/53 e. Ausgel. 3.11.55.
30. Hellmann, K.: Eiweiß. Curt E. Sehwal, Stuttgart 1951.
31. Herzog, R.O. und
K. Weißenberg: Über die thermische, mechanische und röntgenoptische Analyse der Quellung. Koll.Zschr. 46 (1928) 277.
32. Hofmeister, F.: Zur Lehre von der Wirkung der Salze. 6. Mitt. Die Beteiligung gelöster Stoffe an Quellungsvorgängen. Arch.f.exp. Path.u.Pharmakol. 28 (1891) 210
33. Jenckel, E. und
G. Gossman: Quellung und Entquellung vernetzter hochmolekularer Stoffe. Koll.Zschr. 127 (1952) 83.
34. Jirgensons, B. und
M. Straumanis: Lehrbuch der Kolloidchemie. Springer, Berlin-Heidelberg 1949.

35. Jolly, M.: Sammelbericht über französische Arbeiten auf dem Gebiete der Kolloide zwischen 1940-47. Koll.Zschr. 3 (1948) 207.
36. Jordan-Lloyd, D.: zitiert nach Nr. 64.
37. Katz, J.R.: Die Quellung. Ergeb.d.exakt.Naturwiss. 3 (1924) 316
38. Keller, H.: Phosphate in der Nahrungsmittelindustrie. DTW 58 (1951) 359
39. Kotter, L.: Zur Wirkung kondensierter Phosphate und anderer Salze auf tierisches Eiweiß. Habil.Schrift 1957.
40. Kuhn, A.: Die Quellung der Gelatine in wässrigen Lösungen organischer Säuren. Koll.Beihefte 14 (1922) 163.
41. Küntzel, A.: Untersuchungen über die Quellung der Gelatine in wässrigen Lösungen von Säuren, Basen, Salzen und anderen Gemischen. Biochem.Zschr. 209 (1929) 326.
42. Loeb, J.: Die Eiweißkörper. Verlag J.Springer, Berlin 1924,
43. Manegold, E.: Zur Systematik der Gele. Koll.Zschr. 2 (1941) 186.
44. Meyer, H.K.: Neue Wege in der organischen Strukturlehre und in der Erforschung hochpolymerer Verbindungen. Zschr.f.angew.Chem. 41 (1928) 943.
45. Meyer, H.K. und H.Mark: Über Feinbau, Festigkeit und Kontraktilität tierischer Gewebe. Biochem.Zschr. 214 (1929) 253.
46. Möhler, K.: Diskussionsbemerkung zu W. Ellerkamp Nr. 12.
47. Möhler, K. und F. Kiermeier: Die Wirkung anorganischer Phosphatzusätze auf tierisches Eiweiß. III. Der Einfluß auf die Konsistenz von Fleischbrät. Zschr.f.Lebensmittelunters.u.Forschg. 96 (1953) 90.

48. Münster, A.: Quellung. Koll.Zschr. 120 (1951) 141.
49. Nägeli, C.: Theorie der Gärung. Verlag Oldenbourg, München 1879.
50. Ostwald, W.: Über den Einfluß von Säuren und Alkalien auf die Quellung von Gelatine. Pflüger's Arch. 108 (1905) 563
51. Ostwald, W.: Die Welt der vernachlässigten Dimensionen. 10. Aufl. Steinkopff-Dresden 1933.
52. Ostwald, W.: Überblick über das Gebiet der Gallerten und Gele. Koll.Zschr. 46 (1928) 265.
53. Pauli, W.: Elektrochemie der Eiweißkörper. Verlag Springer, Wien 1929.
54. Pauli, W. und E. Valkó : Kolloidchemie der Eiweißkörper. 2. Aufl. Steinkopff, Dresden-Leipzig 1933.
55. Pleass, W.B.: zitiert nach Nr. 54.
56. Raab, L.: Über die Wirkung verschiedener Salzlösungen auf Gelatine und lyophilisiertes Aktomyosin. Med.Vet.Diss. München 1955.
57. Roßkopf,: Über die Verwendungsmöglichkeit von Plasmal bei der Herstellung von Brüh- und Kochwurst. Nicht veröffentl. Gutachten Zitiert nach Nr. 15.
58. Samec, M.: Die neueren Ergebnisse der Stärkeforschung. VIII. Das Stärkekorn und das Wasser, Koll.Beihefte 54 (1943) 435.
59. Scheibe, G.: Eiweißmoleküle, ihr Feinbau und ihr physikalisch-chemisches Verhalten. Naturwiss. 35 (1948) 168.
60. Schönberg, F.: Phosphatzusatz, z.B. Plasmal oder Phosphatfibrisol zu Wurst. Nicht veröffentl. Gutachten vom 15.3.1948. Zitiert nach Nr. 31.

61. Schulz, G.V.: Über die Löslichkeit hochmolekularer Stoffe.
Zschr.f.physik.Chemie (A) 184 (1939) 28
62. Spiro, K.: zitiert nach Nr. 54.
63. Stammberger, P. u. C.M. Blow: Methode zur direkten Bestimmung der Volumenkon-
traktion. Koll.Zschr. 50 (1930) 269.
64. Staudinger, H.: Organische Kolloidchemie. Die Wissenschaft.
Einzeldarstellung aus der Naturwiss. u.Technik,
3.Aufl. Vieweg-Verlag, Braunschweig 1950.
65. Staudinger, H.: Die Chemie der hochmolekularen organischen Stoffe
im Sinne der Kekulé'schen Strukturlehre.
Zschr.f.angew.Chemie 42 (1929) 37 und 67.
66. Staudinger, H.: Über die Grundlagen der makromolekularen Chemie.
Verl.Dtsch.Naturforsch.u.Ärzte Freiburg 98 (1954) 1
67. Stiasny E. und W. Aekermann: Über die Wirkung von Trypsin auf Kollagen und die
Beeinflussung dieser Wirkung durch Neutralsalze.
Koll. Beihefte 17 (1923) 219.
68. Stuart, H.A.: Die Physik der Hochpolymeren. Bd. 1 Das Makromole-
kül in Lösung. Springer, Berlin-Göttingen-Heidel-
berg 1953.
69. Stuart, H.A.: Die Physik der Hochpolymeren. Bd. 2 Makromoleküle.
Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1953.
70. Stuart, H.A.: Die Struktur des freien Moleküls.
Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1953
71. Swift, C.E. and R. Ellis: The action of phosphate in sausages products.
I.Factors affecting the water retention of phospho-
te treated ground meat. Food Tech. 10 (1956) 546
72. Szent-Györgyi, A.: Chemistry of museular contraction.
Ac.Press Inc. Publishers New-York 1952.

73. Teliszewsky, Ph.: Untersuchungen zur Bindekraft des Fleisches mit besonderer Berücksichtigung des Mittels Plasmal im Bindungsphänomen. Med.Vet.Diss. Gießen 1947.
74. Terzaghi, C. von: zitiert nach Nr. 19
75. Tolman, R.C. und A.E. Stearn: Quellung von Fibrin in Säuren und Laugen. Koll. Beihefte 25 (1927) 214 Ref.
76. Vogt, H.H.: Verfahren zur Behandlung von tierischem Blut zwecks Gerinnungsverhütung. Patentanmeldung C 6519 IV/a/53c/3/o3.
77. Weber, H.H. und D. Nachmannsohn: Die Unabhängigkeit der Eiweißhydration von der Eiweißionensation. Biochem. Zschr. 204 (1929) 215.
78. Zsigmondy, R.: Über die Struktur der Kieselsäure. Theorie der Entwässerung. Zschr.f.anorg.Chemie 71 (1911) 356.

Am Schluß meiner Arbeit erlaube ich mir, Herrn Professor
Dr. H. S e d l m e i e r meinen besten Dank für die
Überlassung des Themas und die freundliche Anteilnahme
an der Arbeit auszusprechen.

Besonderen Dank schulde ich auch Herrn Dr. L. K o t t e r
und Herrn Dr. O. P r ä n d l für zahlreiche Anregungen
und die jederzeit gewährte Unterstützung.

Lebenslauf

Am 3. August 1920 wurde ich als erstes Kind des Obersteuerinspektors Hugo Speck und seiner Ehefrau Elisabeth geb. Bayer in Freudenstadt (Schwarzwald) geboren.

Nach dem Besuch der dortigen Volksschule und Kepler-Oberschule, an welcher ich 1940 die Reifeprüfung ablegte, trat ich im April 1940 als Freiwilliger in die Kriegsmarine ein. Am 9. Mai 1945 geriet ich auf der Kanalinsel Jersey in britische Gefangenschaft, aus der ich im Mai 1948 entlassen wurde. Im Sommersemester 1949 begann ich mit dem tierärztlichen Studium an der Universität München, das ich u.a. zu juristischen Studien verschiedentlich unterbrach. Im Mai 1953 legte ich jedoch die tierärztliche Vorprüfung ab. Mit der vorliegenden Arbeit beschäftigte ich mich von März 1956 bis März 1957.

Am 26. Juli 1952 verheiratete ich mich mit der Apothekerin Gisela Frey. Aus dieser Ehe ging ein Sohn hervor.

